Ueber die

ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure

und die δε-Heptensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Eugen Gully

aus Sentheim (Ober-Elsass).

BASEL

Buchdruckerei K. J. Wyss

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0128

Ueber die

ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure

und die δε-Heptensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Eugen Gully
aus Sentheim (Ober-Elsass).

ACAD.
LUGD.BAT.
RIBL.

BASEL
Buchdruckerei K. J. Wyss
1897.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **J. Piccard**, für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, und Herrn Privatdocenten Dr. **Fichter** für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für den bewährten Rat, den er mir bei der Ausführung derselben in reichlichem Masse erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Einbasische ungesättigte Säuren, deren Doppelbindung die $\alpha\beta$- oder $\beta\gamma$-Stellung zur Carboxylgruppe einnimmt, sind schon lange bekannt und wir sind namentlich durch die Arbeiten *R. Fittigs* heute in der Lage, derartige Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett synthetisch darzustellen. Ferner hat auch *Fittig* die $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren derart charakterisiert, dass ihre Erkennung und Trennung keinerlei Schwierigkeit mehr bietet.

Viel mangelhafter sind unsere Kenntnisse über diejenigen ungesättigten Säuren, deren Doppelbindung weiter von der Carboxylgruppe entfernt ist. Es handelt sich hier in erster Linie um $\gamma\delta$- und $\delta\varepsilon$-ungesättigte Säuren.

Von den $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren stand bisher nur die $\gamma\delta$-Pentensäure (Allylessigsäure) zur Verfügung; es fehlte an einer Methode, um Homologe zu gewinnen.

In dieser Hinsicht sind wir durch *Fichters* Arbeit um einen bedeutenden Schritt vorwärts gelangt. Es ist ihm gelungen, eine Reaktion zu finden, welche erlaubt $\gamma\delta$-Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett darzustellen, nämlich durch Destillation von δ-Lacton-γ Carbonsäuren.

Diese Reaktion lehnt sich an die *Fittig*'sche Darstellungsweise von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren durch Destillation der γ-Lacton-β-Carbonsäuren (Paraconsäuren) an. (Ann. 255. 1.)

Während aber letztere leicht durch Kondensation von Aldehyden mit bernsteinsaurem oder brenzweinsaurem Natrium unter Einfluss von Essigsäureanhydrid gewonnen werden, versagt eine analoge Reaktion mit glutarsaurem Natrium (*Fittig, Roedel, Brommert*, Ann. 282, 334), welche zu δ-Lacton-γ-Carbonsäuren führen müsste. Diese bilden sich

dagegen durch Reduktion der entsprechend konstituierten zweibasischen Ketonsäuren, resp. deren Ester; eine Methode, welche wohl zuerst von *Gantter*[1]) zu einem analogen Zwecke angewandt wurde, indem er nämlich Methylparaconsäure durch Reduktion von Acetobernsteinsäureester darstellte.

Man kommt also zu $\gamma\delta$-ungesättigten einbasischen Säuren nach der allgemeinen Synthese von *Fichter* (Habilit. 1896, Basel), indem man von zweibasischen Ketonestern ausgeht, deren Ketogruppe die δ-Stellung zur endständigen Carboxylgruppe einnimmt, während gleichzeitig die mittelständige Carboxylgruppe sich in γ-Stellung befindet. Derartige Ketonsäureester lassen sich darstellen durch Synthesen aus Acetessigester und seinen Homologen mit β-Halogenfettsäureestern. Die Ketonsäureester werden dann durch Reduktion in die entsprechenden Oxysäuren verwandelt, und die so erhaltenen zweibasischen Oxysäuren liefern bei der trockenen Destillation unter Abspaltung der mittelständigen Carboxylgruppe einbasische ungesättigte Säuren mit der Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die ursprünglich das Hydroxyl und die mittelständige Carboxylgruppe führten.

Diese Synthese ist von allgemeiner Anwendbarkeit und erstreckt sich auch auf die $\delta\varepsilon$-ungesättigten Säuren, wie in der vorliegenden Abhandlung dargelegt werden soll.

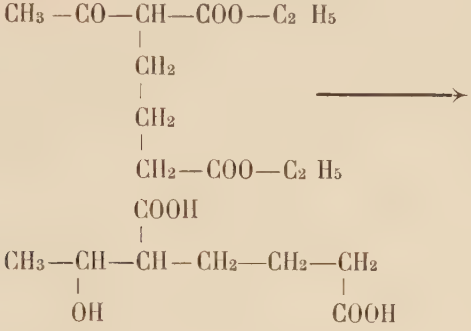
Die Arbeit wurde auf Anregung des Privatdocenten, Herrn *Dr. Fichter*, begonnen und mit Hilfe seiner Unterstützung zum Abschluss gebracht. Sie behandelt die Darstellung der ersten $\delta\varepsilon$-ungesättigten Säure, die bis jetzt erhalten worden ist.

Der theoretische Überblick über die Arbeit ist durch folgende Formeln gegeben. Durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natracetessigester bildet sich der Acetyladipinsäureester:

$$\begin{aligned} &CH_3—CO—CHNa—COO—C_2H_5 \\ &+ \quad CH_2\ Cl—CH_2—CH_2—COO—C_2H_5 = \\ &Na\ Cl + CH_3—CO—CH—COO—C_2H_5 \\ &\qquad\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ &\qquad\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ &\qquad\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad\qquad\quad CH_2—COO—C_2H_5 \end{aligned}$$

[1]) Dissertation, Würzburg 1878.

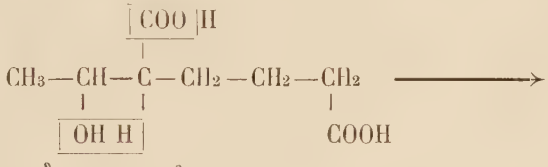
Dieser liefert bei der Reduktion unter gleichzeitiger Verseifung eine zweibasische Oxysäure:



ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure (v. N. Heptanol-6-säure-1-methylsäure-5).

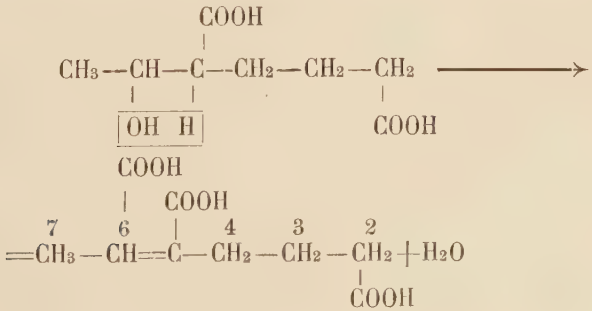
Bei der trockenen Destillation zerfällt die Säure nach zwei Richtungen, so dass entsteht:

I. als Hauptprodukt: eine δε-ungesättigte einbasische Säure:



δε-n-Heptensäure;

II. als Nebenprodukt: eine zweibasische ungesättigte Säure:



Hepten-5-säure-1-methylsäure-5
oder
Acetaladipinsäure.

Die Heptensäure charakterisiert sich als $\delta\varepsilon$-ungesättigte Säure durch das Verhalten ihres Bromwasserstoffadditionsproduktes. Die Addition von Bromwasserstoff an $\beta\gamma$-und $\gamma\delta$-ungesättigte Säuren erfolgt nämlich immer so, dass das Brom an das γ-Kohlenstoffatom tritt und dadurch eine gebromte, gesättigte Säure entsteht, die sehr leicht in ein γ-Lacton übergeht.

$$A-CH_2-CH_2-\overset{\gamma}{C}H=\overset{\beta}{C}H-CH_2-COOH+HBr=$$

$$=A-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\gamma}{C}H}-CH_2-CH_2-COOH=$$

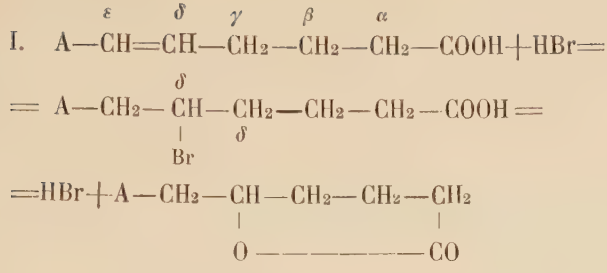
$$=HBr+A-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\gamma}{C}H}-CH_2-\underset{\displaystyle CO}{CH_2}$$

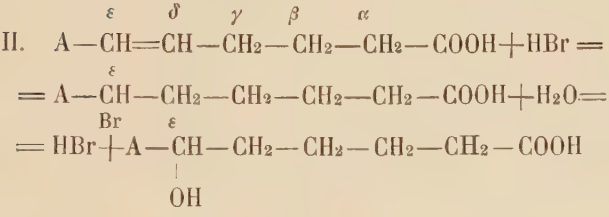
$$A-CH_2-\overset{\delta}{C}H=\overset{\gamma}{C}H-CH_2-CH_2-COOH+HBr=$$

$$=A-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\gamma}{C}H}-CH_2-CH_2-COOH=$$

$$=HBr+A-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\gamma}{C}H}-CH_2-\underset{\displaystyle CO}{CH_2}$$

Bei einer $\delta\varepsilon$-ungesättigten Säure kann die Anlagerung von Bromwasserstoff nach zwei Richtungen erfolgen: das Bromatom geht entweder ans δ-oder ans ε-Kohlenstoffatom. Wir bekommen dadurch im ersteren Fall eine gesättigte δ-gebromte Säure, die — wenn auch nicht sehr leicht — durch Bromwasserstoffabspaltung ein δ-Lacton liefern muss; im zweiten Fall erhalten wir eine ε-gebromte Säure, die kein Lacton mehr gibt, sondern nur durch Ersatz von Brom durch Hydroxyl in eine beständige ε-Oxysäure verwandelt werden kann, wie dies folgende Formeln versinnbildlichen sollen:





Der Versuch hat bewiesen, dass die Reaktion nach dem ersten Schema verläuft. Dadurch ist der sicherste Nachweis erbracht, dass die untersuchte Säure wirklich eine $\delta\varepsilon$-Heptensäure ist, denn *nur eine solche kann ein unbeständiges δ-Heptolacton geben;* eine $\alpha_1\beta$-ungesättigte Säure liefert bei dieser Behandlung eine beständige β-Oxysäure, eine $\beta\delta$- und eine $\gamma\delta$-Säure, ein beständiges γ-Lacton, eine $\varepsilon\zeta$-ungesättigte Säure, eine beständige (voraussichtlich ε-) Oxysäure.

Experimenteller Teil.

Darstellung des γ-Chlorbuttersäureesters.

$CH_2—Cl—CH_2—CH_2—COO\ C_2\ H_5$

Den γ-Chlorbuttersäureester erhielt ich aus γ-Chlorbutyronitril [1]; die Darstellung und Eigenschaften des Esters sind jedoch nur sehr kurz beschrieben, weshalb ich es für gut erachte, sie hier wiederzugeben. [2]

γ-Chlorbutyronitril wird mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol versetzt und in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Hierauf wird noch ein starker Strom Salzsäuregas $1^1/_2$ Stunden bei Wasserbadtemperatur durchgeleitet. Erst in der Wärme findet vollständige Verseifung und zugleich Veresterung statt, wobei sich salzs. Aethylamin abscheidet. Nach beendeter Reaktion wird aller Alkohol abdestilliert. Das sich auf Wasserzusatz abscheidende Öl wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert.

Der γ-Chlorbuttersäureester ist ein in Alkohol leicht, in Wasser etwas lösliches, farbloses, süsslich, erstickend riechendes Öl vom Siedepunkt 183°—185°.

Darstellung des Acetyladipinsäureesters.

$$\begin{array}{l} CH_3—CO—CH—COO.\ C_2\ H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ CH_2—CH_2—CH_2—COO.\ C_2\ H_5 \end{array}$$

a) Synthese mittelst Natracetessigester.

Ich löste die einem Atom entsprechende Menge Natrium im elffachen Gewicht absoluten Alkohols auf, gab zu der Lösung ein

[1]) Berichte 23, Band I, Seite 1771.

[2]) Bulletin de la société chimique; volume 25, serie I, p. 341. — Comptes rendus de l'académie des siences; volume 101, p. 1158.

Molekül Acetessigester und dann, nachdem der entstandene Natracetessigester sich etwas abgekühlt hat, ein Molekül γ-Chlorbuttersäureester.

Das Gemisch erhitzte ich acht Stunden im Wasserbade, um es, wenn möglich zur neutralen Reaktion zu bringen, was jedoch, selbst nach noch längerem Erwärmen, nicht gelang. Aus diesem Verhalten schloss ich, dass der Verlauf der Reaktion nicht quantitativ sein kann, was sich auch bald bestätigte. Dennoch wurde, wie gewöhnlich, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Auflösung des gebildeten Kochsalzes mit Wasser versetzt; das dabei sich abscheidende Öl trocknete ich mit entwässertem Natriumsulfat und unterwarf es dann der fraktionierten Destillation im Vacuum bei 11—12 mm. Druck.

Bis 100° und etwas höher gingen unveränderter Acetessigester und γ-Chlorbuttersäureester über. Hierauf stieg das Thermometer rasch auf 150°. Von hier an destillierte gelb gefärbter Acetyladipinsäureester über. Aus der Fraktion unter 100° lässt sich der γ-Chlorbuttersäureester zum grossen Teil zurückgewinnen, indem man das Gemenge der Ester mit verd. Natronlauge behandelt, worin sich der Acetessigester auflöst, der γ-Chlorbuttersäureester nicht oder nur wenig.

Der Acetyladipinsäureester siedet bei 12 mm. Druck, ziemlich genau bei 160°, er ist ein in Alkohol lösliches, in Wasser fast vollkommen unlösliches Öl, das nur schwierig ganz farblos erhalten wird. Nach dreimaliger Destillation bei 12 mm. hatte das Destillat von 160—165° folgende Zusammensetzung:

0,2712 gr. frisch destillierten Esters gaben 0,5872 gr. CO_2 und 0,1967 gr. H_2O.

berechnet für $C_{12}H_{20}O_5$	gefunden
C 59,00 %	59,05 %
H 8,20 %	8,05 %

b) Synthese mittelst Kaliumacetessigester.

Da ich aus 70 gr. γ-Chlorbuttersäureester nur etwa 8 gr. reinen Acetyladipinsäureester erhielt, also eine Ausbeute von nur $7^1/_2$ %, hoffte ich dieselbe steigern zu können durch Anwendung von Kalium statt Natrium. Das ganze Verfahren bleibt genau gleich dem eben beschriebenen. Hiebei erzielte ich in der That Ausbeuten bis zu 20 %. Worauf dieser viel bessere Verlauf der Synthese zurückzuführen ist, wage ich nicht zu entscheiden; ich möchte nur hier an-

führen, dass die Bildungswärme des wasserfreien Chlorkaliums (1041 K) grösser ist, als die des wasserfreien Chlornatriums (976 K).

Eine noch weitere Steigerung der Ausbeute war auch durch verschiedene Abänderungen im Verfahren der Darstellung des Esters nicht mehr möglich. Es sei mir nur gestattet zu erwähnen, dass es sich gleich bleibt, ob man einen Überschuss von Acetessigester anwendet oder nicht; auch erzielte ich gleiche Resultate bei nur 1—2-stündigem Kochen. Es ist sogar anzuraten, allzulanges Kochen zu vermeiden, da wahrscheinlich dabei wieder eine Zersetzung des Acetyladipinsäureesters durch das nicht in Reaktion tretende Äthylat unter Bildung von Adipinsäureester stattfindet.

Ich gebe hier noch eine Analyse der Fraktion von 155—160° von dem mit Kaliumacetessigester gewonnenen Produkt.

0,2390 gr. Substanz lieferten 0,5164 gr. CO_2 und 0,1788 gr. H_2O,

berechnet für $C_{12}H_{20}O_5$	gefunden
C 59,00 %	58,92 %
H 8,20 %	8,31 %

Es wurde noch durch einen besonderen Versuch bewiesen, dass der Ester vom Siedepunkt 160° wirklich Acetyladipinsäureester ist, indem er nämlich durch Erhitzen mit Salzsäure der Ketonspaltung unterzogen wurde. Dabei resultierte die von *Perkin* (Journal of the chemical society 57. 229) beschriebene ω-Acetylvaleriansäure, die leicht als solche zu identifizieren war.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad COO{-}C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3{-}CO{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 + 2\,H_2O = \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad COO.\,C_2H_5 \\ CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 + 2C_2H_5.OH + CO_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

Reduktion und Verseifung des Acetyladipinsäureesters.

In einem dickwandigen Reduktionskolben von möglichst grosser Bodenfläche (Erlenmeier-Kolben) versetzt man 40 gr. Acetyladipinsäureester mit der gleichen Menge Alkohol, fügt Wasser bis zur

Trübung zu und gibt gleich die berechnete Menge 4%igen Natriumamalgams dazu. Die Flüssigkeit färbt sich gelb bis dunkel; das Amalgam zerfliesst rasch ohne deutlich sichtbare Gasentwicklung. Das Gemisch muss mit Hilfe verdünnter Salzsäure möglichst neutral gehalten werden, oder nur schwach alkalisch. Ist das Amalgam vollständig zerflossen, so giesst man vom Quecksilber ab und setzt nochmals die gleiche Menge Amalgam zu. Hierbei tritt jetzt eine deutliche Wasserstoffentwicklung auf; der Ester ist schon fast vollständig reduciert und das Anneutralisieren mit Salzsäure ist nicht mehr so oft notwendig, da der reducierte Ester ja vom Alkali nicht gespalten wird. Zuletzt lässt man sogar vorteilhaft die Lösung stark alkalisch werden, damit der Ester vollständig verseift wird. Es wird nun vom Quecksilber abgegossen, das Kochsalz durch Zusetzen von Alkohol zum Ausfällen gebracht und filtrierte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Empfehlenswert ist es, vor dem Ausäthern die dunkel gefärbte Salzlösung mit Tierkohle zu behandeln und dann möglichst stark einzuengen, da die entstandene Oxysäure in Wasser sehr leicht löslich, in Äther schwer löslich ist. Man säuert hierauf stark an und erhält nun beim Ausäthern die Oxysäure als gelb gefärbten Sirup, gemengt mit Körnern, die sich später als Adipinsäure erwiesen. Abänderungen im Verfahren der Reduktion zur Vermeidung der Bildung von Adipinsäure hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die Bildung der Adipinsäure erfolgt wahrscheinlich durch Säurespaltung des Acetyladipinsäureesters, infolge Einwirkung des bei der Reduktion entstehenden freien Alkalis. Doch wäre es auch möglich, dass die Adipinsäure, resp. ihr Ester sich schon bei der Synthese des Acetyladipinsäureesters bildete, und dann dem Acetyladipinsäureester beigemengt bliebe; denn der Siedepunkt des Adipinsäureesters wird bei dem angegebenen Druck nicht sehr stark von dem des Acetyladipinsäureesters abweichen.

Vor weiterer Verarbeitung der Oxysäure suchte ich nun zunächst nach einer Methode, um die Adipinsäure herauszuschaffen.

Trennung der Adipinsäure von der zweibas. Oxysäure.

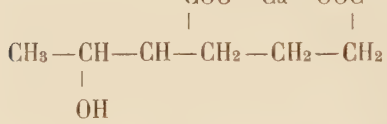
Am besten gelang mir die Trennung beider Substanzen von einander durch Behandlung mittelst Chloroform. Der Sirup wird möglichst von Wasser befreit durch Erhitzen auf dem Wasserbade, dann

in den Vacuumexsiccator gebracht, damit sich die Adipinsäure möglichst vollständig ausscheiden kann. Das Gemenge beider Säuren wird hierauf mit wasserfreiem Chloroform behandelt. Hierbei löst sich die Oxysäure auf, während beim Filtrieren die Adipinsäure zurückbleibt.

Nach zweimaliger Wiederholung dieser Behandlung mit Chloroform ist die Oxysäure frei von Adipinsäure.

Von der so gereinigten Säure wurden nun zunächst die Salze dargestellt, in der Hoffnung eines derselben eigne sich durch Krystallisationsfähigkeit zur vollkommenen Reindarstellung der Säure.

Calciumsalz der ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure.

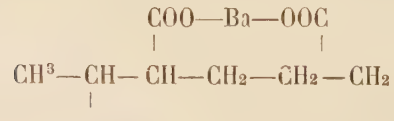


3 gr. der Säure wurden durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Calciumkarbonat neutralisiert, filtriert und eingedampft. Krystallisiert kann das Salz nicht erhalten werden; es bleibt, nachdem alles Wasser verdunstet ist, als Leim zurück, der im Vacuumexsiccator zu einem amorphen Pulver zerfällt.

0,1994 gr. des Salzes gaben, zuerst getrocknet bis 140° 0,1184 gr. $CaSO_4$

berechnet für $C_8H_{12}O_5Ca$	gefunden
Ca 17,54%	17,46%

Baryumsalz der ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure.

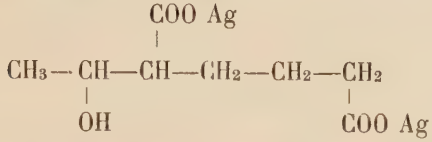


Die freie Oxysäure wird mit Baryumhydroxyd neutralisiert, filtriert und eingeengt. Das Baryumsalz verhält sich wie das Calciumsalz: die erhaltene spröde, leimartige Masse zerfällt im Vacuumexsiccator zu einem amorphen Pulver.

0,2416 gr. des Salzes gaben, getrocknet bis 140° 0,1536 gr. $BaSO_4$

berechnet für $C_8H_{12}O_5Ba$	gefunden
Ba 42,15 %	42,08 %

Silbersalz der ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure.

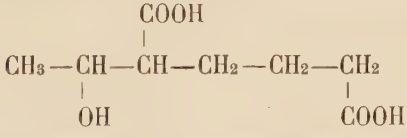


Das Calciumsalz der zweibas. Oxysäure wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Sofort fällt das Silbersalz gallertartig aus; es verwandelt sich beim Trocknen im Exsiccator zu einem amorphen Pulver, das sich am Licht sehr leicht bräunt.

0,2346 gr. des Salzes, bei 45° getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,1249 gr. Ag.

berechnet für $C_8H_{12}O_5Ag_2$	gefunden
Ag 53,35 %	53,24 %

Die freie ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure.



Keines der beschriebenen Salze zeigt Eigenschaften, auf Grund deren eine Reindarstellung der Säure möglich gewesen wäre, und die freie Säure selbst war nach möglichster Reinigung durch die Chloroformbehandlung und Entfärbung mit Tierkohle immer noch so sehr verunreinigt, dass sie absolut nicht krystallisieren wollte. Immerhin zeigen die analytischen Zahlen, dass die Substanz verhältnismässig rein ist.

0,2312 gr. Oxysäure gaben, getrocknet bei 110°, zum konstanten Gewicht 0,4323 gr. CO_2 und 0,1482 gr. H_2O,

berechnet für $C_8H_{14}O_5$	gefunden
C 50,52 %	50,99 %
H 7,36 %	7,12 %

Nachweis der zugleich entstandenen Adipinsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—COOH \\ | \\ CH_2—CH_2—COOH \end{array}$$

Die bei der Chloroformtrennung zurückbleibenden Krystallkörner wurden durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Schon nach zweimaligem Umkrystallisieren, erhielt ich schöne, farblose Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 148°, also übereinstimmend mit dem der Adipinsäure. Zur Kontrolle stellte ich aus ihr dar das

Calciumsalz der Adipinsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—COO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad Ca \\ CH_2—CH_2—COO \diagup \end{array}$$

Durch Neutralisieren der freien Säure mit $Ca(OH)_2$ und Eindampfen erhielt ich eine lockere Krystallmasse. Das Calciumsalz der Säure ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem und führt ein Molekül-Krystallwasser.

0,2418 gr. Substanz verloren bis 110° 0,0216 gr. Wasser und gaben 0,1596 gr. $CaSO_4$,

berechnet für $C_6H_8O_4Ca$	gefunden
Ca $21{,}20\,\%$	$21{,}12\,\%$
H_2O $8{,}91\,\%$	$8{,}93\,\%$

Destillation der ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure.

Die durch Reduktion des Acetyladipinsäureesters erhaltene ε-Oxy-α-Äthyladipinsäure wurde in kleinen Portionen aus kleinen Fraktionierkölbchen langsam mit Kühlrohr destilliert, wobei ein ziemlich grosser Kolben als Vorlage dient.

Unter Aufschäumen (Kohlensäureabspaltung) ging zuerst Wasser, dann ein Öl über, das gegen Ende der Operation gefärbt war. Sobald im Destillierkölbchen bräunliche Dämpfe auftreten, ist die Operation beendet. Im Kölbchen bleibt nur eine kleine Menge harzartiger Körper zurück, die etwa 5 % vom Gewicht der angewandten Substanz beträgt.

Zur weiteren Verarbeitung wird das gesamte Destillat mit Sodalösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Hierbei gingen «neutrale Körper» in Lösung, welche nicht weiter untersucht wurden. Sie stellen ein bräunlich gefärbtes, stark riechendes Öl dar; durch ihre Entfernung wird die Lösung fast farblos.

Zur alkalischen Lösung setzt man einen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure und destilliert im Wasserdampfstrome so lange, als das Destillat noch sauer reagiert. Das erst Übergehende ist milchig getrübt und auf der Oberfläche schwimmen Öltropfen; später wird das Destillat klar und reagiert zuletzt nicht mehr sauer.

Das Destillat wurde gleich mit Calciumkarbonat neutralisiert und nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade eingedampft; so resultierten glänzende Blättchen des Calciumsalzes der «einbasischen ungesättigten Säure» (A).

Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wird auf dem Wasserbade eingeengt und alsdann mit Äther ausgeschüttelt. Hiebei wurde ein gelbes Öl erhalten, welches nach einigem Stehen erstarre; der Körper kann dann, wenn auch nur schwierig, aus Wasser umkrystallisiert werden. Dieser nicht flüchtige Teil bildet sich nur in geringerem Masse und stellt eine «zweibasische ungesättigte Säure» (B) dar.

A. Die einbasische ungesättigte Säure.

Das Calciumsalz der mit Wasserdampf übergetriebenen Säure wurde in Wasser suspendiert, durch Salzsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Bevor der Äther abdestilliert wird, trocknet man ihn mit entwässertem Natriumsulfat. Die freie einbasische ungesättigte Säure, die $\delta\varepsilon$-Heptensäure, siedet bei 222—224°; sie ist ein in Wasser etwas lösliches, farbloses Öl vom Geruch der ungesättigten Säuren, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt.

Zur Analyse diente die bei 222—223° siedende Säure.

0,2580 gr. Substanz lieferten 0,6197 gr. CO_2 und 0,2162 gr. H_2O;

berechnet für $C_7 H_{12} O_2$	gefunden
C 65,62 %	65,51 %
H 9,33 %	9,31 %

Der $\delta\varepsilon$-Heptensäure kommt folgende Formel zu

$$CH_3-\overset{\varepsilon}{C}H=\overset{\delta}{C}H-\overset{\gamma}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$$

$\delta\varepsilon$-Heptensäure;

sie ist nur durch die Stellung der doppelten Bindung verschieden von der von *A. Schmidt* (Ann. 255,77) aus der Propylparaconsäure erhaltenen $\beta\gamma$-Heptensäure (Heptylensäure vom Siedepunkt 226—228°.

$\delta\varepsilon$-Heptensaures Calcium.

$$\left.\begin{matrix} CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COO \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COO \end{matrix}\right\rangle Ca + H_2O$$

Die Säure wird in wässeriger Lösung durch Kochen mit Calciumkarbonat am Rückflusskühler neutralisiert, die Lösung filtriert und eingeengt. Das Calciumsalz krystallisiert beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen, die ein Molekül-Wasser einschliessen.

0,2173 gr. des Salzes verloren bis 150° 0, 0123 gr. H_2O und gaben 0,09460 gr. $CaSO_4$,

berechnet für $C_{14}H_{22}O_4Ca + H_2O$	gefunden
Ca 12,82%	12,80%
H_2O 5,76%	5,66%

$\delta\varepsilon$-Heptensaures Baryum.

$$\left.\begin{matrix} CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COO \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COO \end{matrix}\right\rangle Ba$$

Das $\delta\varepsilon$-heptensaure Baryum wurde gewonnen durch Neutralisieren einer Lösung von $\delta\varepsilon$-Heptensäure mit Baryumhydroxyd und Eindampfen der Lösung. Dasselbe krystallisiert in ähnlichen Formen, wie das Ca-Salz und ist ebenfalls in heissem Wasser leichter löslich, als in kaltem, besitzt aber kein Krystallwasser.

0,2130 gr. Salz lieferten 0,1264 gr. $BaSO_4$

berechnet für $C_{14}H_{22}O_4Ba$	gefunden
Ba 35,03%	34,89%

δε-Heptensaures Silber.

$$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_2—COO\,Ag$$

Die reine Säure wird mit Ammoniak neutralisiert und die Lösung mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz fällt in Form farbloser Flocken aus, die auch in heissem Wasser recht schwer löslich sind und sich am Licht allmählich bräunen.

0,2130 gr. des bei 45° zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,2778 gr. CO_2 und 0,0922 gr. H_2O und hinterliessen 0,0976 gr. Ag,

berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$	gefunden
C 35,74%	35,57%
H 4,68%	4,80%
Ag 45,95%	45,83%

δε-Heptensaures Cadmium.

$$\begin{matrix} CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_2—COO \\ CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—CH_2—COO \end{matrix}\Big\rangle\, Cd$$

Die Säure wird mit vielem Wasser und mit einem Überschuss von Cadmiumkarbonat zusammen am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaktion gekocht.

Durch Eindampfen der filtrierten wässerigen Lösung konnte ich keine Krystalle erhalten; es schied sich vielmehr eine klebrige Haut ab, die sich beim Erkalten zum Teil wieder auflöste. Im Vacuum eingedunstet bleibt das Salz schliesslich in Form einer anscheinend amorphen spröden Masse zurück.

Die Analysen zeigten, dass diese Masse noch Wasser enthielt; ob dasselbe aber mechanisch eingeschlossen, oder wirkliches Krystallwasser war, lässt sich mit Bestimmtheit nicht sagen.

0,2240 gr. bei 130° getrocknetes Salz gaben 0,1286 gr. $CdSO_4$,

berechnet für $C_{14}H_{22}O_4Cd$	gefunden
Cd 30,60%	30,91%

0,2150 gr. bis 100° getrocknetes Salz gaben 0,1237 gr. $CdSO_4$,

berechnet für $C_{14}H_{22}O_4Cd$	gefunden
Cd 30,60%	30,98%

Das schlechte Krystallisieren dieses Cadmiumsalzes im Gegensatz zum guten Krystallisieren der Cadmiumsalze der meisten $\alpha\beta$-, $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren scheint einigermassen für $\delta\varepsilon$-ungesättigte Säuren charakteristisch zu sein. Auch Herr stud. *Langguth* erhielt von der $\delta\varepsilon$-Hexensäure nur ein sehr schlecht aussehendes Salz.

$\delta\varepsilon$-Heptensäuredibromid.

$\delta\varepsilon$-Dibromheptansäure.

$CH_3—CHBr—CHBr—CH^2—CH_2—CH_2—COOH$

$\delta\varepsilon$-Heptensäure wurde in etwa der zehnfachen Menge getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, durch einen Tropftrichter langsam zugegeben, wobei das Ganze fortwährend durch Eis gekühlt wurde.

Das Gefäss wird hiebei durch eine Chlorcalciumröhre vor dem Zutritt der Feuchtigkeit geschützt.

Anfangs entfärbte sich die Bromlösung sofort; erst bei Zusatz der letzten Anteile der Bromlösung geschah dies träger. die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von kleinen Öltröpfchen. Im Sonnenlicht verschwand das Brom bis auf eine ganz geringe Gelbfärbung vollständig.

Durch einen trockenen Luftstrom wird der Schwefelkohlenstoff vertrieben und das zurückbleibende Öl auf einem Uhrglas in den Vacuumexsiccator gebracht und dadurch vollständig von Schwefelkohlenstoff und einem Rest von Brom befreit.

Das Dibromid bleibt als hellgelbes Öl zurück, es erstarrt noch nicht bei—18°. In Wasser ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol und Benzol.

Zur quantitativen Bestimmung des Bromgehaltes wurde die Substanz mit viel Wasser versetzt und mit chlorfreiem Natriumamalgam reduziert und das Br im gebildeten Na Br mittelst Ag NO_3 als Bromsilber gefällt.

0,2268 gr. Dibromid lieferten 0,2874 gr. Ag Br,

berechnet für C_7 H_{12} O_2 Br_2	gefunden
Br 55,55 %	54,36 %

0,2530 gr. Dibromid gaben 0,3264 gr. Ag Br,

berechnet für $C_7 H_{12} O_2 Br_2$	gefunden
Br 55,55 %	54,89 %

Daraus geht deutlich hervor, dass das gesuchte Dibromid vorliegt. Die Zahlen stimmen nicht genau, was aber selbstverständlich ist, da das Öl nicht gereinigt werden konnte.

Ich versuchte dies durch Darstellung von Salzen zu erzielen; das Calciumsalz aber zersetzte sich schon nach kurzem Stehen in der Kälte.

Bromwasserstoffadditionsprodukt der $\delta\varepsilon$-Heptensäure.

δ-Bromheptansäure.

$$CH_3—CH_2—CHBr—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$$

Die $\delta\varepsilon$-Heptensäure wird mit einem Überschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstofflösung versetzt und oft umgeschüttelt. Bald vermischen sich die zwei Schichten unter schwacher Gelbfärbung. Nach 2—3 Tagen wird das Hydrobromid, nachdem die Lösung vorher mit Wasser verdünnt wurde, mit Äther extrahiert. Das Hydrobromid stellt ein gelbliches Öl dar, das im Kältegemisch nicht erstarrt; es löst sich leicht in Alkohol und Äther, aber nicht in Wasser.

Von einer Analyse des Produktes wurde abgesehen, da es allem Anschein nach zum Teil schon in das δ-Lacton übergegangen war.

Kochen des Hydrobomids mit Wasser.

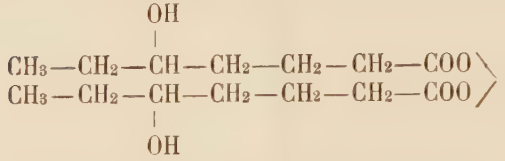
δ-Oxyheptansäure.

Das Hydrobromid wurde mit viel Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis das Öl verschwunden war, was nach ca. zwei Stunden eintrat; war die Lösung nicht zu verdünnt, so schieden sich lange, farblose Nadeln ab, jedoch verhältnismässig nur wenig. Auch bei weiterem Eindampfen war davon nur wenig mehr zu bekommen.

Beim Ausäthern der davon abfiltrierten Lösung erhielt ich als Hauptprodukt ein gelbliches, bromfreies, in Wasser ziemlich schwer lösliches Öl, die δ-Oxyheptansäure, die ich einer weiteren Untersuchung unterwarf.

Zu diesem Behufe stellte ich zunächst einige Salze dar:

δ-Oxyheptansaures Baryum.



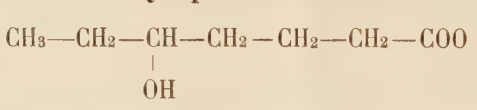
Die freie Säure wird mit Baryumhydroxyd neutralisiert und die Lösung eingedampft. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers als leimartige Masse zurück, die im Vacuumexsiccator zu einem amorphen Pulver zerfällt, das schon bei 80—90° schmilzt.

0,2000 gr. Salz bei 100° getrocknet, gaben 0,1092 gr. $BaSO_4$,

berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$	gefunden
Ba 32,09 %	32,17 %

Das δ-oxyheptansaure Baryum löst sich in der Wärme in absolutem Alkohol auf, ist aber auch daraus auf keine Weise krystallisiert zu erhalten. Es unterscheidet sich dadurch von dem von *A. Schmidt* (Ann. 255,81) beschriebenen γ-oxyheptansauren Baryum.

δ-Oxyheptansaures Silber.



Die freie Säure wird mit Ammoniak neutralisiert und das Silbersalz mittelst Silbernitrat gefällt.

Es resultiert so ein farbloser Niederschlag, der sich aber allmählich am Licht bräunt.

0,1936 gr. des bei 45° zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes gaben 0,2360 gr. CO_2 und 0,0920 gr. H_2O, und hinterliessen 0,0824 gr. Ag,

berechnet für $C_7H_{13}O_3Ag$	gefunden
C 33,33 %	33,24 %
H 5,15 %	5,28 %
Ag 42,46 %	42,66 %

Nun war aber der Nachweis zu erbringen, dass der hier erhaltene Körper wirklich δ-Oxyheptansäure war.

Direkt nach dem Ausschütteln aus der wässerigen Lösung zeigte das Öl stark saure Reaktion und daneben einen sehr deutlich bemerkbaren Lactongeruch. Ich versuchte demgemäss, die Oxysäure in das entsprechende δ-Lacton überzuführen.

Zu dem Zweck wurde die Substanz mit Wasser und ein paar Tropfen Salzsäure zusammen am Rückflusskühler aufgekocht, dann abgekühlt, mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, wobei sich der grösste Teil des abgeschiedenen Öles auflöste und mit Äther ausgezogen. Dadurch resultierte in kleiner Menge ein Öl von starkem Lactongeruch, das aber fast sofort wieder sauer reagierte, trotzdem es aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt war.

Nach dem Ansäuern wurde die Hauptmenge der Substanz wieder gewonnen, und diese Portion nun wieder mit Salzsäure aufgekocht; diese Operationen hatten denselben Erfolg wie das erste Mal, indem wieder eine kleine Menge des Körpers in das Lacton übergeführt wurde.

In diesem Verhalten sehe ich die charakteristischen Eigentümlichkeiten der δ-Oxysauren und δ-Lactone, und stehe deshalb nicht an, den Körper als δ-Oxyheptansäure anzusprechen.

Die δ-Oxyheptansäure gibt wohl noch schwerer das δ-Lacton, als andere δ-Oxysäuren. Ich sehe hierin eine Analogie des Verhaltens dieses Körpers mit dem Verhalten der von *Schmidt* (loc. cit.) beschriebenen γ-Oxyheptansäure, die auch schwieriger als andere γ-Oxysäuren in das entsprechende γ-Heptolacton übergeht.

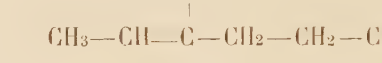
Die δ-Oxyheptansäure zeigte nach längerem Stehen auch Neigung zur Krystallisation. Hiebei war ein Teil der Säure ins Lacton übergegangen, wie sich durch den typischen Geruch feststellen liess; ein anderer Teil begann in Form hübscher Täfelchen zu krystallisieren.

Leider hinderte mich auch hier wieder, wie so oft im Verlaufe dieser Arbeit, die kleine Quantität, die ich von dem Körper überhaupt unter Händen hatte, an einer weiteren Bearbeitung desselben. Sonst wäre es auf jeden Fall ein Leichtes gewesen, das δ-Lacton durch Destillation und die δ-Oxysäure durch Krystallisation zu reinigen.

Die oben erwähnten Krystallnadeln, die beim Kochen des Hydrobromids mit Wasser in kleiner Menge auftraten, zeigen den Schmelz-

punkt 131° und stellen vielleicht eine polymere Heptensäure dar. Wenigstens gab die Analyse des daraus gewonnenen Silbersalzes Zahlen, die ziemlich nahe mit den für Heptensaures Silber berechneten zusammenfallen (berechnet C=35,70%, H=4,68%, Ag=45,95%; gefunden C=35,17%, H=3,92%, Ag=45,74%). Näheres kann ich über die Natur der nur in sehr kleiner Menge gewonnenen Substanz nicht aussagen.

B. Zweibasische ungesättigte Acetaladipinsäure.



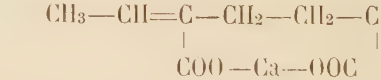
Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Wasser stellt der Körper feine hübsche Nädelchen vom Schmelzpunkt 130° dar. Er zeigt die Zusammensetzung einer *Acetaladipinsäure*

0,2046 gr. Substanz verbrannten zu 0,4175 gr. CO_2 und 0,1312 gr. Wasser,

berechnet für $C_8\ H_{12}\ O_4$	gefunden
C 55,81%	55,65%
H 6,97%	7,12%

Die Acetaladipinsäure ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem etwas weniger löslich. Äther und Alkohol lösen sie leicht auf

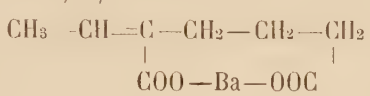
Calciumsalz der Acetaladipinsäure.



Das Salz erhält man durch Neutralisieren der Säure mit Calciumkarbonat. Dasselbe ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Da sich der grösste Teil desselben beim Erkalten der Lösung wieder auflöste, musste das Salz durch Eindunsten im Exsiccator krystallisiert werden; so scheidet es sich als grobkörniges, farbloses Pulver ab. Das Salz ist wasserfrei.

0,1978 gr. Salz gaben 0,1270 gr. Ca SO_4,

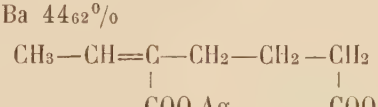
berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ca$	gefunden
Ca $19{,}04\%$	$18{,}88\%$



Durch Neutralisieren der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumkarbonat dargestellt, schied sich dieses Salz beim Erhitzen der gesättigten, wässerigen Lösung auf dem Wasserbade körnig aus. Es ist ebenfalls in heissem Wasser weniger löslich, als im kalten und krystallisiert wasserfrei.

0,2022 gr. getrocknetes Salz gaben 0,1530 gr. Ba SO_4,

berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ba$	gefunden
Ba $44_{62}\%$	$44{,}49\%$



Die Säure wird mit Ammoniak neutralisiert und das Salz durch Silbernitratlösung ausgefällt. Es ist lichtbeständig, amorph und in Wasser etwas löslich.

0,2682 gr. Salz gaben 0,2430 gr. CO_2 und 0,0659 gr. H_2O, und hinterliessen 0,1494 gr. Ag,

berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ag_2$	gefunden
C $24{,}87\%$	$24{,}70\%$
H $2{,}59\%$	$2{,}73\%$
Ag $55{,}96\%$	$55{,}74\%$

Anhang.

Ueber Adipinanilid und Adipinanilsäure.

Wie schon erwähnt, bekam ich im Verlaufe der Arbeit bei den verschiedenen Reduktionsversuchen mit Acetyladipinsäureester immer kleine Mengen von Adipinsäure, so dass ich schliesslich genug davon hatte, um einige Versuche damit anstellen zu können.

Es ist ja bekannt, dass Adipinsäure kein Anhydrid*) bildet; doch war nicht untersucht worden, ob man nicht vielleicht ein Anil oder Imid mit anhydridartigem Ringe daraus gewinnen könne. Ich habe daher auf Anregung von *Dr. Fichter* versucht, das Anil der Adipinsäure darzustellen.

Zu dem Zweck destillierte ich die Adipinsäure, gemengt mit dem doppelten Gewicht von Anilin. Beim Anwärmen löste sich die Adipinsäure rasch auf, unter Bildung zunächst von adipinsaurem Anilin, dann destillierte etwas Wasser über, hierauf kam überschüssiges Anilin; plötzlich aber musste zur weiteren Destillation die Temperatur erheblich gesteigert werden. Sobald das übergehende Öl im Ansatzrohr erstarrt, wird die Vorlage gewechselt und von jetzt an rasch destilliert zu möglichster Vermeidung von Verkohlung.

Bald erstarrt alles Übergegangene in der Vorlage.

Behufs Reinigung der Substanzen verfuhr ich folgendermassen: Das Destilat wird in Alkohol gelöst und in heisses Wasser gegossen. Es scheiden sich bräunlich gefärbte Blättchen ab, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird mit Tierkohle gekocht, um es von Harz zu befreien und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei verflüchtigt

*) *W. Dieterle* und *C. Hell*, Ber. XVII, p. 2221.
K. Anwers und *V. Meyer*, Ber. XXIII, p. 103.
O. Manasse und *H. Rupe*, Ber. XXVII, 1822.

sich noch etwas Anilin und schliesslich gewinnt man durch Erkaltenlassen der Lösung farblose Krystalle, die die Adipinanilsäure (B) darstellen, während die oben genannten Blättchen sich als das Anilid der Adipinsäure (A) erwiesen.

A. Adipinsäureanilid.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CO—NH—C_6H_5 \\ | \\ CH_2—CH_2—CO—NH—C_6H_5 \end{array}$$

Die erhaltenen Blättchen werden wieder in Alkohol gelöst und durch Eingiessen in siedendes Wasser von neuem als Krystallblättchen gefällt, und diese Operationen so oft wiederholt, bis die sich abscheidenden Blättchen farblos waren. Die Substanz zeigte alsdann den Schmelzpunkt 236 bis 240°. Die Analyse beweist, dass das Adipinanilid noch nicht vollkommen rein war, doch erlaubte seine kleine Menge keine weitere Reinigung.

I. 0,1946 gr. Substanz gaben 0,5220 gr. CO_2 und 0,1211 gr. Wasser.

II. 0,2088 gr. Substanz gaben 18,00 ccm. N bei 739mm. Druck und 11° C.

berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	gefunden I	II
C 72,97 %	73,18 %	—
H 6,75 %	6,91 %	—
N 9,46 %	—	9,91 %

Die Analyse zeigt zur Genüge, dass der Körper das Anilid und nicht etwa das Anil ist.

Das Adipinsäureanilid schliesst sich dem von *L. Henry* (Bull. soc. chim. 43, 619) beschriebenen Adipinsäureamid und dem symetrischen Adipinsäuredimethylamid desselben Autors an. Das Anilid ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol löst es sich wenigstens in der Wärme ziemlich leicht.

B. Adipinanilsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—COOH \\ \\ CH_2—CH_2—CO\,NH.\,C_6H_5 \end{array}$$

Die Adipinanilsäure, die aus dem Filtrat vom Adipinanilid gewonnen wird, wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, und fällt aus heisser Lösung bei langsamer Abkühlung in schönen, langen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, die bei 151° schmelzen.

I. 0,1912 gr. Substanz gaben 0,4562 gr. CO_2 und 0,1200 gr. H_2O.

II. 0,2108 gr. Substanz gaben 11,80 cm^3. N bei 733 mm. Druck und 11° C,

berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$		gefunden I	II
C	65,15 %	65,07 %	—
H	6,79 %	6,96 %	—
N	6,34 %	—	6,43 %

Calciumsalz der Adipinanilsäure.

$$Ca\begin{cases} OOC—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CONH—C_6H_5 \\ OOC—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CONH—C_6H_5 \end{cases} + H_2O$$

Durch Neutralisieren einer Lösung der Adipinanilsäure mit Calciumkarbonat gewonnen, fällt das Calciumsalz beim Eindampfen seiner Lösung in farblosen Krusten aus, die ein Molekül-Krystallwasser enthalten. Das Calciumsalz der Adipinanilsäure ist in kaltem wie in warmem Wasser in gleichem Grade löslich.

0,1868 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0076 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0,1792 gr. gaben 0,0502 gr. $CaSO_4$.

berechnet für $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ca + H_2O$		gefunden
H_2O	3,64 %	4,06 %
berechnet für $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ca$		gefunden
Ca	8,33 %	8,24 %

Das gesuchte Adipinanil von der Formel

$$C_{12}H_{13}NO_2 = \begin{matrix} CH_2—CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CH_2—CO \end{matrix} \Big\rangle N—C_6H_5$$

war also bei dieser Reaktion nicht erhalten worden.

Zusammenstelluug der Resultate.

1. Durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Caliumacetessigester entsteht *Acetyladipinsäureester*.

2. Der Acetyladipinsäureester geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung unter gleichzeitiger Verseifung über in die *ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure* (o. N. *Heptanol-6-säure-1-methylsäure-5*).

3. Weder das sehr leicht lösliche Baryum- und Calciumsalz, noch das schwer lösliche Silbersalz der ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure sind krystallisierbare Körper.

4. Die ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure liefert bei der trockenen Destillation:

a) unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure die *δε-Heptensäure*;

b) unter Abspaltung von Wasser die *Acetaladipinsäure* (o. N. *Hepten-5-säure-1-methylsäure-5*).
(Nur in kleiner Menge.)

5. Die *δε*-Heptensäure gibt ein gut charakterisiertes Baryum-, Calcium- und Silbersalz, ein amorphes Cadmiumsalz.

6. Die *δε*-Heptensäure addiert in Schwefelkohlenstofflösung leicht zwei Atome Brom; die entstandene *δε-Dibromheptansäure* ist flüssig.

7. Die *δε*-Heptensäure löst sich in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf, unter Bildung einer *δ-Bromheptansäure*.

8. Diese *δ*-Bromheptansäure geht zum Teil schon von selbst, vollständig aber erst beim Kochen mit Wasser über in *δ-Heptolacton*, resp. *δ-Oxyheptansäure*. Diese Reaktion ist beweisend für die Natur der Heptensäure, als einer *δε*-ungesättigten Säure.

9. Ausser der $\delta\varepsilon$-Heptensäure und der Acetaladipinsäure fanden sich in den Destillationsprodukten der ε-Oxy-α-Aethyladipinsäure keine charakterisierbaren Körper.

10. Durch Destillation von adipinsaurem Anilin resultiert ein Gemenge von *Adipinanilid* und *Adipinanilsäure;* ein Adipinanil wurde *nicht* erhalten.